

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-031709

(43)Date of publication of application : 06.02.2001

(51)Int.Cl.

C08F 4/00  
C08F 20/12

(21)Application number : 11-206166

(71)Applicant : SOKEN CHEM & ENG CO LTD

(22)Date of filing : 21.07.1999

(72)Inventor : OKAMOTO HIDEJI

UENO HIROSHI

## (54) BLOCK POLYMERIZATION OF ACRYLIC MONOMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a block polymn. method of a high product yield, which is a two catalyst component system and less susceptible to temp. then a polymn. method with a thermal polymn. initiator and will not run away.

SOLUTION: This block polymn. method of an acrylic monomer users as a polymn. initiator a compd. (A) having a thiol group but no secondary hydroxyl group in the molecule ad as a catalyst of the compd. (A) a compd. (B) having a secondary hydroxyl group but no thiol group in a molecule, and polymerizes polymerizable monomers mainly comprising an alkyl acrylate and/or an alkyl mechacrylate.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's

decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開

特開2001-3

(P2001-302)

(43) 公開日 平成13年10月31日

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターム
C 0 8 F 2/02		C 0 8 F 2/02	4
4/00		4/00	4
20/10		20/10	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L

(21) 出願番号	特願2000-121668 (P2000-121668)	(71) 出願人	000202350 綜研化学株式会社 東京都豊島区高田 3 丁目29番
(22) 出願日	平成12年 4 月21日 (2000. 4. 21)	(72) 発明者	岡本 秀二 埼玉県狭山市上広瀬130 綜研 社研究所内
		(72) 発明者	上野 浩 埼玉県狭山市上広瀬130 綜研 社研究所内
		Fターム(参考)	4J011 FA05 FB05 NA25 N/ NO07 4J015 LA05

(54) 【発明の名称】 アクリル系単量体の塊状重合方法

(57) 【要約】

【解決手段】 本発明のアクリル系単量体の塊状重合方法は、重合開始剤として分子内にチオール基及びカルボキシル基を有する化合物を用いて、アクリル酸アルキルエステルおよび／またはメタクリル酸アルキルエステルを主成分とするアクリル系単量体を重合させることを特徴としている。

【効果】 本発明によれば、従来の熱重合開始剤による重合法に比べ、比較的温度的影響を受け難くかつ重合反応を促進させることなく、高収率で塊状重合反応を行う

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 不活性ガス雰囲気下に、重合開始剤として分子内にチオール基及びカルボキシル基を有する化合物を用いて、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とする重合性単量体を重合させることを特徴とするアクリル系単量体の塊状重合方法。

【請求項2】 前記アクリル系単量体100モルに対して、前記化合物を0.01～50.0モルの範囲にて使用することを特徴とする請求項第1項記載のアクリル系単量体の塊状重合方法。

【請求項3】 前記アクリル系単量体の重合を、40～110℃の範囲内の温度で行うことを特徴とする請求項第1項又は第2項記載のアクリル系単量体の塊状重合方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、不活性ガス存在下、ゲル化や熱暴走反応等を起こさずに、アクリル系単量体の重合を制御しながら塊状重合を行うアクリル系単量体の塊状重合方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】アクリル酸アルキルエステルまたはメタクリル酸アルキルエステルを主成分とするアクリル系単量体のラジカル重合法としては、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法及び塊状重合法が知られている。これらの重合法のうち、乳化重合法、懸濁重合法及び溶液重合法は、アクリル系単量体を反応媒体に溶解もしくは分散させて重合反応を行うため、重合温度を制御しやすく、しかも重合率が高い場合や重合体の分子量が高い場合であっても反応液が流動性を有するという利点がある。

【0003】しかしながら、乳化重合法、懸濁重合法では、通常分散媒である水から重合体を取り出すために濾過、沈降分離、乾燥等の操作が必要であり、工程が煩雑となる。しかも、これらの重合法で使用される分散剤あるいは乳化剤は、重合体からの完全な分離が困難であり、残存する乳化剤あるいは分散剤は、耐水性や耐候性など、本来のアクリル系重合体が有する特性に悪影響を及ぼす場合が多い。

【0004】さらに、溶液重合法では、多量の有機溶剤を使用するために、重合反応温度の制御が容易で、しか

溶液重合に反応溶媒として使用される有機溶剤に連鎖移動を伴う重合反応においては、連鎖移動反応などの重合反応に関与してしまい、有機溶媒の存在が、重合体の設計を複雑化して、溶液重合により得られた重合体は、溶剤を含むため、これら重合体を利用するに使用した多量の有機溶剤を除去する必要が低だけでなく、屋外などでこれら重合体を使用した場合には、有機溶剤の揮散への負荷が大きくなるという問題点もある。

【0005】これに対して塊状重合法は、溶剤などを用いる必要がなく、重合に関与するような不純物も含まないので、反応系が純粋でなく、得られる重合体中に乳化剤や純物の混入がなく、さらには目的の重合に、溶媒の除去も不要である。

【0006】しかしながら、一般に、塊状重合反応速度が著しく速く、この塊状重合は困難である。また、重合速度が制御できず生成した重合体は、不均化停止により不安定な状態となったり、低分子量体や先に生成していた重合体からの水素引き抜き、重合体の分岐化やゲル化が起こりや重合体の分子量、分子量分布などの分子特性はもとより、重合体の分岐化や不均化などの生成などにより、明確な分子構造の制御が困難である。さらに、ゲル化物が急激にかたまり、最悪の場合、暴走反応による爆発がある。

【0007】こうした中で、メルカプタン重合反応の進行を制御する方法が提案され、昭和55-401号公報には、「重合し得る飽和モノマーを酸素存在下で約20℃か温度で少なくとも一つのチオール基を持つタンと、実質的に完全なモノマーの比率で得るのに十分な時間の間、接触させることにより重合法。」が開示されている。この反応系は酸素の存在が不可欠であり、メルカプタン重合においてエチレン型不飽和モノマーの塊状重合は、したがって、この反応は、酸素の存在

ってメルカプタンを含み、重合開始剤を實質的に含まないことを特徴とするアクリル系重合体の製造法。」の発明が開示されている。この公報記載の発明におけるメルカプタンの役割は、一つは重合体の分子重および分子重分布を制御するため、もう一つは単量体成分の塊状重合を高重合率まで穏やかに進行させ、実質的に開始剤を含まない場合において重合速度を穏やかにコントロールするためであると、記載されている。この公報に記載の比較例3は、実施例1において使用されているメルカプタンであるチオグリコール酸オクチル30部を使用せずに反応を行った実験例であり、その記載によれば、窒素雰囲気下においてアクリル系単量体であるモノマーのみを加熱し、重合開始1時間30分後に温度が130℃まで上昇し、安定に重合することができず、また、得られた重合体はゲル状となったと示されている。すなわち、この公報記載の比較例3と実施例1を比較した場合、重合の開始はモノマー単量体の熱による重合開始であること、使用したメルカプタンの役割としては、重合体の分子重の調整と、塊状重合反応における反応の急激な進行を抑制するために用いられていることが示されている。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】このように従来のメルカプタンを用いた不飽和単量体の塊状重合反応においては、メルカプタンを暴走しやすい塊状重合反応の進行の抑制剤として用いられているが、不活性ガス下に、メルカプタンを重合開始剤として塊状重合させるための重合方法は知られていない。

【0010】そこで、本発明の目的は、アクリル酸アルキルエステルおよび/またはメタクリル酸アルキルエステルを主成分とするアクリル系単量体の塊状重合において、重合率が高く、しかも得られる分子重の分散指数が小さく、さらに、反応を確実に制御しながら塊状重合させる重合方法を提供することである。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、アクリル酸アルキルエステル及び/又はメタクリル酸アルキルエステルを主成分とするアクリル系単量体を、不活性ガス雰囲気下、重合開始剤として分子内にチオール基及びカルボキシル基を有する化合物を用いて、塊状重合させること

化合物の生成など予定していない重合物が、さらに、他の反応開始剤、たとえば酸素、共存する必要はないし、他の反応開始剤を行う必要もない。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】以下に、本発明に、単量体を塊状重合させる実施の形態につ

#### 【0014】

本発明は、不活性ガス雰囲気剤として、分子内にチオール基及びカルボキシル基を有する化合物を用いて、アクリル酸アルキル及び/またはメタクリル酸アルキルエステルアクリル系単量体を塊状重合させること

#### 【0015】

本発明において、重合開始分子内にチオール基及びカルボキシル基としては、 $\alpha$ -メルカプトプロピオン酸、 $\beta$ -メルカプトプロピオン酸、2,3-ロピオン酸、チオグリコール酸、 $\alpha$ -メルカプトサリチル酸、 $m$ -メルカプト安息香酸、チオリンゴ酸、チオチオクマル酸、 $\alpha$ -メルカプトブタン酸、 $\beta$ -メルカプトブタン酸、 $\gamma$ -メルカプトブタン酸、チオールヒスチジン及び11-メルカプタン酸等が挙げられる。中でも $\beta$ -メルカプトプロピオン酸及びチオグリコール酸が好ましい。

#### 【0016】

本発明では、不活性ガス雰囲気剤として、分子内にチオール基及びカルボキシル基を有する化合物を用いることによって、アルキルエステルのように塊状重合反応速度をアクリル系単量体を用いた場合であっても、制御可能な範囲内でアクリル系単量体の塊状重合を進行させることができる。本件発明の塊状重合で、反応系内に酸素が存在していると、その脱水縮合反応が進行する。従って、反応系を不活性ガスでバージする必要がある不活性ガスとしては、重合反応に、いガスであれば良く、窒素ガス、アルゴンガス又は炭酸ガス等を挙げることがで

#### 【0017】

本発明で使用するアクリル酸アルキルエステルおよび/または

2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシル等が挙げられる。

【0018】本発明で使用するアクリル系単量体は、アクリル酸アルキルエステルまたはメタクリル酸アルキルエステルの1種類の単量体でも良いが、2種類以上の単量体を組合わせても良い。更に、アクリル酸アルキルエステルまたはメタクリル酸アルキルエステルの以外の単量体を組合わせても良く、例えば以下に示す単量体を挙げることができる。(メタ)アクリル酸および(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩などの塩；(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジルのような(メタ)アクリル酸アリールエステル；(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル、(メタ)アクリル酸プロポキシエチル、(メタ)アクリル酸ブトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシプロピルのような(メタ)アクリル酸アルコキシアルキル；エチレングリコールのジ(メタ)アクリル酸エステル、ジエチレングリコールのジ(メタ)アクリル酸エステル、トリエチレングリコールのジ(メタ)アクリル酸エステル、ポリエチレングリコールのジ(メタ)アクリル酸エステル、プロピレングリコールのジ(メタ)アクリル酸エステル、ジプロピレングリコールのジ(メタ)アクリル酸エステル、トリプロピレングリコールのジ(メタ)アクリル酸エステルのような(ポリ)アルキレングリコールのジ(メタ)アクリル酸エステル；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリル酸エステルのような多価(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリロニトリル；酢酸ビニル；塩化ビニル；塩化ビニリデン；(メタ)アクリル酸-2-クロロエチル、メタクリル酸-2-クロロエチルのようなハロゲン化ビニル化合物；(メタ)アクリル酸シクロヘキシルのような脂環式アルコールの(メタ)アクリル酸エステル；2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリンのようなオキサゾリン基含有重合性化合物；(メタ)アクリロイルアジリジン、(メタ)アクリル酸-2-アジリジニルエチルのようなアジリジン基含有重合性化合物；アリルグリシジルエーテル、(メタ)アクリル酸グリシジルエーテル、(メタ)アクリル酸-2-エチルグリシジル

ような不飽和カルボン酸。これらの塩並(部分)エステル化合物および酸無水物。チルビニルエーテル、モノクロロ酢酸ビニル、反応性ハロゲン含有ビニル単量体；(メタ)D、N-メチロール(メタ)アクリルアキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-ル(メタ)アクリルアミドのようなアミ単量体；ビニルトリメトキシシラン、γ-シプロビルトリメトキシシラン、アリルラン、トリメトキシシリルプロピルアリ、メトキシエトキシトリメトキシシランの、素基含有ビニル化合物単量体；ならびに、ルボルネン、ビベリジン、イソブレン、ビニルシクロヘキセン、クロロブレン、チルブタジエン、シクロブタジエン、メのようなジエン化合物。その他、ビニルノマー末端にラジカル重合性ビニル基をノマー類等(例えば、フッ素系マクロモン含有マクロモノマー等)を例示すること。

【0019】本発明の塊状重合法は、実用しない条件で反応させる。ただし、分基及びカルボキシル基を有する化合物を、一に分散させるために、極微量の溶媒に、散させる際に使用する溶媒、原材料中に、ど重合反応に影響を与えない程度の溶媒量。

【0020】本発明において、分子内にカルボキシル基を有する化合物は、アクリル系単量体の不飽和基モル数100に対し、0.01～ましくは0.1～30モルの範囲内で使用。アクリル系単量体の不飽和基モル数100に、チオール基及びカルボキシル基を有する、1モル以下であると、重合が効率良く進行を越えると、最終生成物の固形分(不させることとなる。

【0021】また、本発明の塊状重合法は、単量体の種類によって、加熱あるいは冷却もできるし、冷却しながら行うこともでこの塊状重合反応温度は、40～110℃で定まることが好ましく、さらに60～1

い。さらに、メタクリル酸メチルのように重合活性が比較的低い単量体を用いた場合でも、40℃以上の条件であれば、十分な重合率を得ることができる。

【0023】また、反応温度が110℃を超える場合は、分子内にチオール基及びカルボキシル基を有する化合物が重合速度の抑制に作用してしまい、分子内にチオール基及びカルボキシル基を有する化合物の重合開始剤としての効率が悪くなる。さらに、反応温度を150℃以上とすると、アクリル系単量体の活性にもよるが、アクリル酸アルキルエステルなどは、熱開始による重合も併発してしまい、熱開始により生成した重合体を含むこととなり、目的の重合体を得られないばかりでなく、重合反応中に著しい発熱による暴走反応の危険がある。重合温度を110℃以下と設定することにより、生成する重合体を効率よく得られ、また、反応を暴走させることなく、反応の進行を維持することができる。

【0024】本発明の塊状重合法は、開始剤としてβ-メルカプトプロピオン酸を例にして説明すると、断定することはできないが、以下のように進行するものと推定される。

【0025】β-メルカプトプロピオン酸は、単独では窒素のような不活性ガス雰囲気下で加熱をしても急激な反応等は起こらず比較的安定であるが、空気中などで暴露をすると空気中の酸素などによりチオール基の酸化反応がおこり、ジスルフィド化等が起こってしまう。これは、同一分子中のカルボキシル基により、チオール基水素原子の活性が高くなってしまい、酸化反応を受けやすくなる為である。本発明の塊状重合法における重合開始と進行は、不活性ガス雰囲気下で行われるため、チオール基の酸化反応によるものではないと考えられる。また、チオール基は活性ラジカルが存在下では、チオール基の水素原子が活性ラジカルに水素引き抜きを受けやすく、ラジカル連鎖移動反応を起こす。

【0026】本発明の塊状重合法においては、実質的に溶剤などを含まず、不活性ガス雰囲気下、アクリル系単量体とβ-メルカプトプロピオン酸を接触混合させる事により、重合性不飽和基に対し、同一分子内にカルボキシル基を有し活性の高くなったチオール基が配位的に攻撃する事により、チオラジカル(・Sラジカル)がラジカル付加し、重合が開始すると考えられる。

として重合体末端に付加する。

【0028】したがって、本発明の塊状重合体で得られる重合体の分子末端は、β-メルカプト酸から水素が脱離した残基もしくは水素を有する分子が大多数である。よって、本発明によって得られる重合体は、従来の重合単量体の不均化停止による不飽和基を末端がなく、貯蔵安定性、耐候性に優れている。

【0029】上記のように、β-メルカプト酸を重合開始剤として使用することによる重合の反応率は、通常は50%以上、好ましくは100%以上になる。このように反応率が高いにも関わらず、アクリル酸エステルのような反応性の高い重合化合物を用いた場合であっても、反応が無く、安定に塊状重合反応をさせることができる。

【0030】上記のようにして製造された重合体(組成物を含む)は、使用するアクリル系単量体の種類、分子内にチオール基及びカルボキシル基の含有率及び量によって異なるが、通常は、500~1000000の範囲内、平均分子量は、通常は700~300000である。また、得られた塊状重合体は、必要に応じて、通常の重合体と同様に使用される。

【0031】

【実施例】次に実施例を示して本発明を説明するが、本発明は、これら実施例によるものではない。

【0032】

【実施例1】攪拌装置、窒素導入管、温調管を備えたフラスコに、ラウリルメタクリレート重曹部を仕込みフラスコ内に窒素ガス、フラスコ内の内容物を80℃に加熱した。次に窒素ガス置換したβ-メルカプトプロピオン酸部を攪拌下のフラスコ内に添加した。そのフラスコ内の内容物の温度が80℃に達した。冷却及び加熱を2時間行った。その後のフラスコ内の内容物の温度が95℃に達した。冷却及び加熱を行いながら、重合を行った。

【0033】上記のようにして合計で81

うして得られた重合体の150℃加熱残分は、99.0%であった。また、得られた重合体についてゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した分子量は、 $M_w = 4600$ 、 $M_n = 2300$ であり、分散指数=2.1であり、23℃における粘度は、6.7(Pa・秒)であった。

#### 【0035】

【実施例2】攪拌装置、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコに、2-エチルヘキシルアクリレート95重量部、およびスチレン5重量部を仕込みフラスコ内に窒素ガスを導入しながらフラスコ内の内容物を80℃に加熱した。ついで、十分に窒素ガス置換したβ-メルカプトプロピオン酸8重量部を攪拌下のフラスコ内に添加した。その後、攪拌中のフラスコ内の内容物の温度が80℃に維持できるように、冷却および加温を2時間行った。さらに、十分に窒素ガス置換したβ-メルカプトプロピオン酸6重量部を攪拌下のフラスコ内に追加添加した。その後、攪拌中のフラスコ内の内容物の温度が95℃に維持できるように、さらに冷却および加温を行いながら、重合反応を6時間行った。

【0036】上記のようにして合計で8時間の反応後、反応物の温度を室温に戻し、反応物にベンゾキノン溶液(95%THF溶液)を20重量部添加して重合を停止させた。こうして得られた反応物のTHF溶液について、単量体残存率をガスクロマトグラフィーを用いて測定し、重合率を求めた。その結果、重合率が78%の反応物得られ、この重合に際して重合反応の暴走は認められなかった。

【0037】つづいて得られた反応物をエバポレーターに移し、減圧下に80℃まで徐々に加熱しながらTHFおよび残存単量体、残存チオール化合物を除去した。こうして得られた重合体の150℃加熱残分は、99.4%であった。また、得られた重合体についてゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した分子量は、 $M_w = 2200$ 、 $M_n = 1100$ であり、分散指数=2.0であり、23℃における粘度は、2.6(Pa・秒)であった。

#### 【0038】

【実施例3】攪拌装置、窒素導入管、温度計及び還流冷却管を備えたフラスコに、2-エチルヘキシルアクリレ

温を行いながら、重合反応を6時間行った。

【0039】上記のようにして合計で8時間反応物の温度を室温に戻し、反応物にベンゾキノン溶液(95%THF溶液)を20重量部添加させた。こうして得られた反応物のTHF溶液について、単量体残存率をガスクロマトグラフィーを用いて測定し、重合率を求めた。その結果、重合率78%の反応物得られ、この重合に際して重合反応の暴走は認められなかった。

【0040】つづいて得られた反応物をエバポレーターに移し、減圧下に80℃まで徐々に加熱しながらTHFおよび残存単量体、残存チオール化合物を除去した。こうして得られた重合体の150℃加熱残分は、99.4%であった。また、得られた重合体についてゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した分子量は、 $M_w = 2600$ 、 $M_n = 1300$ であり、分散指数=1.8であり、23℃における粘度は、5.4(Pa・秒)であった。

#### 【0041】

【実施例4】攪拌装置、窒素導入管、温度計及び還流冷却管を備えたフラスコに、ブチルアクリレート95重量部を仕込みフラスコ内に窒素ガスを導入しながらフラスコ内の内容物を60℃に加熱した。窒素ガス置換したβ-メルカプトプロピオン酸8重量部を攪拌下のフラスコ内に添加した。その後、フラスコ内の内容物の温度が60℃に維持できるように、冷却および加温を8時間行った。

【0042】上記8時間の反応後、反応物の温度を室温に戻し、反応物にベンゾキノン溶液(95%THF溶液)を20重量部添加して重合を停止させた。こうして得られた反応物のTHF溶液について、単量体残存率をガスクロマトグラフィーを用いて測定した。その結果、重合率が78.1%の反応物得られ、この重合に際して重合反応の暴走は認められなかった。

【0043】つづいて得られた反応物をエバポレーターに移し、減圧下に80℃まで徐々に加熱しながらTHFおよび残存単量体、残存チオール化合物を除去した。こうして得られた重合体の



た。

【0045】

【比較例2】実施例1において、チオール化合物であるβ-メルカプトプロピオン酸を添加しなかった以外は、同様にして反応操作を行ったが、重合率は0%であった。

【0046】

【発明の効果】本発明は、アクリル酸アルキルエステルまたはメタクリル酸アルキルエステルを主成分とするアクリル系単量体のような非常に反応性の高い単量体を主成分としているが、不活性ガス雰囲気下、重合開始剤と

して分子内にチオール基及びカルボキシル基を用いることにより、塊状重合反応なく、穏和な条件で塊状重合反応を行うられる重合体の分子量分布が狭く、ゲル化を予測していない重合物が生成しにくい。開始剤、たとえば酸素などが反応系に共し、他の反応開始剤を用いて2段重合し。さらに、重合体分子末端が分子内にカルボキシル基を有する化合物のチオール基が脱離した残基及び水素原子のみから得ることができる。